

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

PCT/EP04/3104



REC'D 10 MAY 2004

WIPO PCT

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 103 14 466.8

Anmeldetag: 28. März 2003

Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft, 67056 Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von
kondensierten Harzen in Pulverform

IPC: C08 J, C 09 D, C 09 J

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 21. Januar 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Klostermeyer

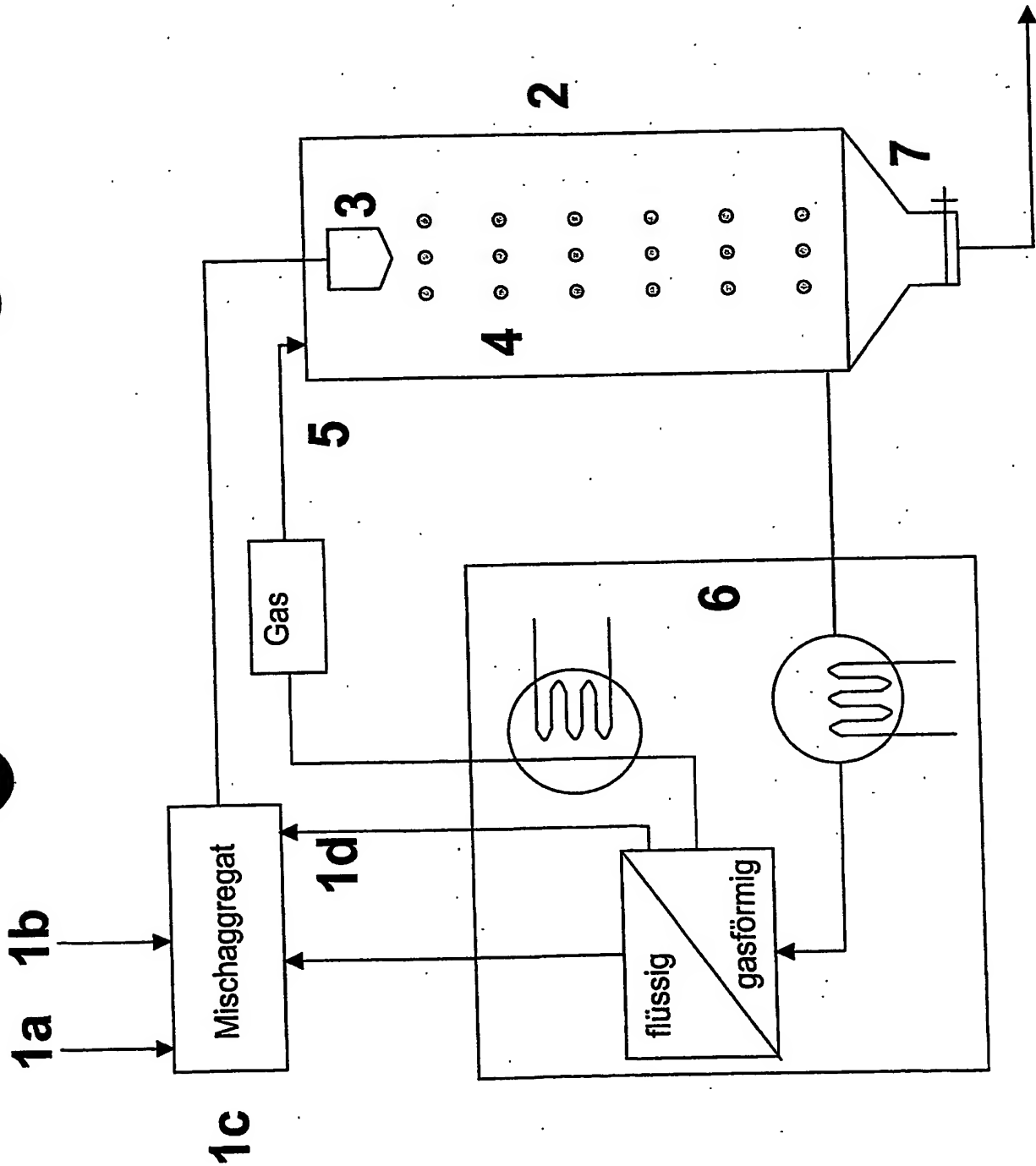
Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von kondensierten Harzen in Pulverform, dadurch gekennzeichnet, dass man die Kondensation von mindestens einem flüssigen oder in einer Flüssigphase gelöstem vernetzbaren Ausgangsstoff mit mindestens einem Aldehyd in einem Sprühreaktor vornimmt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Kondensation bei einer Temperatur von 20 bis 150°C vornimmt.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die Ausgangsstoffe über mindestens eine Düse mit einem Durchmesser von 1 µm bis 5 mm in den Reaktor einbringt.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Kondensation in einzelnen Tropfen vorgenommen wird.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Kondensation in Gegenwart eines trockenen Begleitgases vorgenommen wird.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man die Kondensation bei einem Druck von 0,001 bis 20 bar vornimmt.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man die Kondensation bei einem Druck von 2 bis 5 mbar vornimmt.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man Kondensate mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 10 µm bis 1 mm herstellt.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man Kondensate mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 100 µm bis 300 µm herstellt.
10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Ausgangsstoffe, die gegebenenfalls in einem Lösemittel vor-

2.

liegen, vor dem Versprühen gemischt und bei einer Temperatur von -40 bis $+30^{\circ}\text{C}$ gehalten werden.

- 5 11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass man als Ausgangsstoffe Melamin, Harnstoff, Phenol oder Gemische hieraus verwendet.
- 10 12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass man als Aldehyd Formaldehyd verwendet.
- 15 13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass man als Ausgangsstoffe ein Präkondensat aus Melamin, Harnstoff, Phenol oder Gemische hieraus und Formaldehyd verwendet und dieses Präkondensat vor dem Versprühen mit weiterem Melamin, Harnstoff, Phenol oder Gemische hieraus und Formaldehyd vermischt.
- 20 14. Kondensationsprodukt, erhältlich nach einem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 13.
- 25 15. Kondensationsprodukt, erhältlich nach einem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 13, das einen Feuchtegrad von 0,5 bis 3 % hat.
- 30 16. Leim, enthaltend das Kondensationsprodukt nach Anspruch 14 oder 15.
17. Verwendung des Kondensationsproduktes nach Anspruch 14 oder 15 als Leim- und/oder Tränkhharze.
18. Verwendung des Kondensationsproduktes nach Anspruch 14 oder 15 zum Imprägnieren von Textilgeweben und/oder -fliesen.
19. Verwendung des Kondensationsproduktes nach Anspruch 14 oder 15 als organische Pigmente und Füllstoffe.



Verfahren zur Herstellung von kondensierten Harzen in Pulverform

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft einen Sprühkondensationsprozess zur kontinuierlichen Herstellung von getrockneten Harzen in Pulverform, wobei die Kondensation von mindestens einem flüssigen oder in einer Flüssigphase gelöstem Ausgangsstoff mit mindestens einem Aldehyd in einem Sprühreaktor vorgenommen wird.
- 10 Die Herstellung von festen Kondensationsprodukten in Pulverform aus flüssigen oder gelösten Ausgangsstoffen wird heute im großtechnischen Maßstab in der Regel in Mehrstufenprozessen durchgeführt. Der Verfahrensschritt der chemischen Reaktion erfolgt überwiegend in absatzweise oder kontinuierlich betriebenen Rührkessel. Das Reaktionsprodukt liegt danach in gelöster Form vor und muss durch energieaufwendige Trocknungs- und Zerkleinerungsprozesse in die gewünschte Form gebracht und
- 15 das Lösungsmittel aufbereitet werden. Eine große Schwierigkeit liegt in der Handhabbarkeit dieser im Rührkessel kondensierten hoch viskosen Lösungen oder Gelen. Eine Sprühtrocknung von ausreagierten Melamin-Formaldehyd-Kondensaten ist u.a. in dem Patent DE -B- 2502168 beschrieben. Pulverisierte Melamin-Formaldehyd-Kondensaten haben gegenüber den Lösungen u. a. den Vorteil, dass sie wesentlich länger
- 20 lagerstabil sind und dass beim Versand der Transport von Wasser erspart wird.
- Sprühpolymerisationsreaktionen, die den Prozess der Polymerisation und Trocknung in einem Verfahrensschritt vereinigen, sind seit einigen Jahren bekannt und sind für
- 25 eine große Breite an Polymerisationsreaktionen genutzt worden (u.a. WO 96/40427 und US 5 269 980).
- Aufgabe der zugrunde liegenden Erfindung war es demnach, ein Verfahren zur Herstellung von kondensierten Harzen in Pulverform aufzuzeigen, welches es ermöglicht,
- 30 pulverisierte Kondensate aus mindestens einem flüssigen oder in einer Flüssigphase gelöstem Ausgangsstoff mit mindestens einem Aldehyd in einem einzigen Verfahrensschritt herzustellen. Vorteilhaft sollten die Kondensate einen Durchmesser von 10 µm bis 1 mm aufweisen.
- 35 Es wurde nun ein Verfahren zur Herstellung von kondensierten Harzen in Pulverform gefunden, in dem man die Kondensation von mindestens einem flüssigen oder in einer Flüssigphase gelöstem vernetzbaren Ausgangsstoff mit mindestens einem Aldehyd in einem Sprühreaktor vornimmt.

2

Die Nachteile eines Mehrstufenkondensationsverfahrens lassen sich bei der Anwendung einer Sprühkondensation in eleganter Weise ausräumen. Die Sprühkondensation ist ein kontinuierliches Kondensationsverfahren, welches im Vergleich zu in Rührkesseln durchgeführten Lösungskondensation prinzipiell in einem einzigen Verfahrensschritt die direkte Herstellung eines trockenen Produktes in Partikelform aus flüssigen und/oder in einer Flüssigphase gelösten Ausgangsstoffen ermöglicht. Dabei wird die Kondensation mit der Grundoperationen der Trocknung und der mechanischen Zerkleinerung vereinigt. Somit wird die chemische Reaktion mit mehreren verfahrenstechnischen Grundoperationen zu einem einzigen kontinuierlichen, einstufigen Prozessschritt zusammengefasst.

Das Verfahren beinhaltet zuerst ein Vermischen von wenigstens einer kondensierbaren und vernetzbaren Substanz mit einem Aldehyd in gegebenenfalls einem Lösemittel und/oder einem Transportgas. Als Ausgangsstoffe kommen vorzugsweise Verbindungen in Betracht, die fähig sind, mit Aldehyden und/oder Dialdehyde wie z.B. Glyoxal, besonders bevorzugt mit Formaldehyd, in einer Polykondensationsreaktion zu Harzen zu reagieren. Es kommen bevorzugt solche Ausgangsstoffe in Betracht, die gegebenenfalls zusammen mit Formaldehyd bei der Herstellung von Aminoplastharzen eingesetzt werden (vgl. Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 7, S. 403 bis 422), also z.B. Melamin, Harnstoff, Dicyandiamid und Guanamine wie Benzoguanamin und Acetoguanamin, Bisguanamine wie Adipo-, Glutaro- oder Methylolglutarobisguanamin, Verbindungen, welche mehrere, z.B. kondensierte Aminotriazin Kerne enthalten, sowie 2-(5-Hydroxy-3-oxapentylamin)-1,3,5-triazin, 2,4-Di-(5-hydroxy-3-oxapentylamin)-1,3,5-triazin, 2,4,6-Tris-(5-hydroxy-3-oxapentylamin)-1,3,5-triazin (THOM) oder Gemische dieser Verbindungen (HOM), 2-(Alkyl)-1,3,5-triazin, 2,4-Di-(Alkyl)-1,3,5-triazin, 2,4,6-Tris-(Alkyl)-1,3,5-triazin oder Gemische dieser Verbindungen, wo „Alkyl“ für C1- bis C10-Alkyl mit oder ohne Verzweigung steht. Auch NH-Gruppen enthaltende Stoffe wie substituierte (z.B. Alkyl-, Phenylharnstoffe oder Acetylharnstoffe), cyclische (z.B. Ethylenharnstoffe) oder polymere Harnstoffe oder Harnstoffe, die bereits mit Aldehyden vorreagiert haben, also z.B. Vorkondensate wie die Methylolharnstoffe oder feste Methylenharnstoffe, ferner Thioharnstoff, Urethane, Cyanamid, Dicyanamid, Guanidine, Mono- und Polyamine wie Polyalkylenamine, Säureamide wie die der Ameisensäure, Glykolsäure, Milchsäure oder die technisch gebräuchlichen ungesättigten Säuren oder Sulfonsäuren sowie Polyamide, Amide und Lactame, z.B. Formamid, Methylformamid, Dimethylformamid, C3- bis C9-Lactame, Ethanolamide, z.B. Ameisensäureethanolamid, Essigsäureethanolamid, Trishydroxyethylisocyanurat-Hydroxyethylharnstoff, die vorgenannten Verbindungen in ethoxylierter Form, wobei diese Verbindungen im Mittel bevorzugt 1 bis 20 Ethylenoxideinheiten tragen, insbesondere zählen hierzu ethoxyliertes Caprolactam, ethoxyliertes Oligo- oder Polycaprolactam mit im Mittel 1 bis 10 Ethylenoxideinheiten pro Caprolactameinheit und ferner

ethoxyliertes Melamin, ferner sind die in der EP-A-800543 genannten Elastifizierungsmittel ebenfalls geeignet.

5 Weiterhin kommen Phenol und andere Phenolderivate, wie beispielsweise im Ullmann Encyklopädie der technischen Chemie (Phenolharze: 4. Auflage, Band 18, Seite 245 bis 257) beschrieben, bevorzugt in Betracht.

Besonders bevorzugt werden Melamin, Harnstoff, Phenol oder Gemische hieraus mit Formaldehyd umgesetzt.

10

Melamin wird üblicherweise in fester Form eingesetzt. Der Harnstoff wird fest, geschmolzen oder in Form einer wässrigen Lösung eingesetzt. Der Formaldehyd wird bevorzugt in Form einer 30 bis 70 gew.-%igen wäßrigen Lösung oder in Form von Paraformaldehyd eingesetzt. Es können alle dem Fachmann bekannten Mischungsverhältnisse eingestellt werden. Insbesondere wird pro 1 mol Melamin 1,2 bis 6 mol Aldehyd und pro 1 mol Harnstoff 1,3 bis 3 mol Aldehyd, bevorzugt Formaldehyd, verwendet. Es können gegebenenfalls pro 1 mol Melamin und/oder Harnstoff 0,01 bis 0,9 mol, bevorzugt 0,01 bis 0,5 mol, insbesondere 0,01 bis 0,3 mol einer der sonstigen Verbindungen eingesetzt werden, die fähig sind, mit Aldehyden in einer Polykondensationsreaktion zu reagieren.

20

Die Ausgangsstoffe können gegebenenfalls bereits in einem Lösemittel vorliegen. Das bevorzugte Lösemittel ist Wasser. Das Transportgas kann Luft oder ein übliches Inertgas wie Stickstoff sein. Gegebenenfalls können Hilfs- und Zusatzmittel eingesetzt werden, wie

25

- ein- oder mehrwertige Alkohole, z.B. Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, 1-Butanol, 2-Butanol, tert-Butanol, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Polyethylenglykole, Butandiole, Pentandiole, Hexandiole, Trimethylolpropan, Neopentylglycol und Sorbitol

30

- Aminoalkohole, z.B. Ethanolamin, Diethanolamin und Triethanolamin.

35

Der Ort der Herstellung der reaktionsfähigen Mischung kann sich in einem separaten Reaktor, in einer Mischstrecke vor der Zerstäubung oder auch direkt im Sprühreaktor befinden.

40

Die Vermischung der Ausgangsstoffe kann bei unterschiedlichen pH-Werten erfolgen, diese hängen von den Ausgangsstoffen ab. Für die Melamin-Formaldehyd-Kondensation ist ein pH-Wert von 6,5 bis 12 bevorzugt, während für Harnstoff-Formaldehyd-

Kondensation ein pH-Wert von 2 bis 7,5 vorteilhaft ist. Die Phenol-Formaldehyd-Kondensation kann im sauren, neutralen wie im basischen vorgenommen werden.

- 5 Um verfrühte Kondensation zu verhindern, kann die Mischung vorzugsweise gekühlt werden, bevorzugt ist eine Temperatur von -40°C bis 30°C , insbesondere -10°C bis 20°C . Die Zuleitung zum Sprühreaktor und die Düsen bzw. Zerstäuberscheiben können bei extrem reaktiven Ausgangsstoffen ebenso gekühlt werden. Ferner kann, um unerwünschte Präkondensation zu verhindern, zum einen der Druck in den Leitungen erhöht werden und zum anderen können gegebenenfalls vorliegende Additive und/oder
- 10 Katalysatoren, die die Kondensation einleiten, erst kurz vor dem Sprühreaktor zugegeben werden.

- 15 Falls ein Präkondensat, z. B. Melamin-Formaldehyd-, Harnstoff-Formaldehyd- oder Phenol-Formaldehyd-Präkondensate oder Gemische hieraus, gewünscht ist, kann dies in einem separaten Mischungsreaktor mittels Temperatur- und Druckeinstellung, bzw. durch gezielte Zusätze hergestellt werden. Diese gegebenenfalls gekühlten Präkondensate können direkt vor der Versprühung mit weiterem Formaldehyd und/oder Melamin und/oder Harnstoff und/oder Phenol vermischt werden, um im Sprühreaktor weiter- bzw. auszukondensieren.

- 20 Aus praktischen Gründen kann es vorteilhaft sein, eine reaktionsfähige Mischung nicht als solche zu zerstäuben, sondern diese in situ durch Ineinandersprühen zweier oder mehrerer Reaktionspartner erst im Reaktor zu erzeugen. Dies kann insbesondere bei besonders schnellen Reaktionsmischungen notwendig sein, um Verstopfungen in der
- 25 Förder- und Mischstrecke oder in der Zerstäubungsvorrichtung zu vermeiden.

- 30 Eine flüssige Reaktionslösung, welche einen oder mehrere Ausgangsstoffe sowie gegebenenfalls Lösungsmittel und weitere Hilfsstoffe enthalten kann, wird in einem Reaktor zerstäubt. Als Reaktor wird ein dem Fachmann bekannter Sprühreaktor verwendet, bevorzugt wird ein Sprühturm verwendet. Beispielsweise hat dieser eine Höhe von typischerweise 10 bis 20 Meter, bevorzugt 12 bis 17 Meter und einen üblichen Durchmesser, typischerweise 2 bis 10 Metern, bevorzugt 4 bis 7 Metern. Der Reaktor kann aus mehreren Reaktorabschnitten bestehen, wobei bevorzugt der obere Teil, in dem sich die Düsenanordnung befindet, zylindrisch gestaltet ist, während der untere Teil
- 35 gegebenenfalls konisch ist. Bevorzugt ist der konische Bereich größer als der zylindrische.

- Das Zerstäuben kann mittels einer oder mehrerer Düsen oder mittels Zerstäuberscheiben erfolgen. Die Düsen sind üblicherweise im oberen Teils des Reaktors vorgesehen.
- 40 Die Düsen haben einen typischen Durchmesser von $1\text{ }\mu\text{m}$ bis 5 mm, vorzugsweise von

500 μm bis 3 mm. Die Sprühdüsen sind normalerweise ringförmig im Reaktorturm angebracht, d.h. sie sind vorzugsweise symmetrisch angeordnet und gleichmäßig über den Querschnitt verteilt, und werden bevorzugt über eine gemeinsame Ringleitung mit der zu versprühenden Flüssigkeit versorgt. Die Anzahl der Sprühdüsen pro Ringleitung beträgt großtechnisch in typischer Weise 5 bis 50, häufig 10 bis 30. Im allgemeinen werden bis zu 20 solcher Düsenringe verwendet. Erfindungsgemäß bevorzugt überlappen die Sprühkegel einer Sprühdüse horizontal und vertikal, so dass das gesamte Volumen homogen mit Sprühtropfchen beaufschlagt werden kann. Als Zerstäuberdüsen können alle dem Fachmann bekannten Düsen verwendet werden. Erfindungsgemäß bevorzugt sind Vollkegelsprühdüsen mit einem Öffnungswinkel des Sprühkegels im Bereich von 60° bis 180° , bevorzugt 90° bis 120° . Der Durchsatz je Sprühdüse beträgt großtechnisch typischerweise bis zu 150 kg/h, bevorzugt 100 bis 125 kg/h.

Das Zerstäuben der Mischung resultiert in der Bildung von Tropfen mit sehr einheitlicher, kontrollierbarer Größe. Die Tropfen kondensieren im Fall. Durch das Zerstäuben sind Tropfen kleinster Größe einstellbar, die Tropfen haben einen typischen mittleren Durchmesser von 1 μm bis 2 mm, bevorzugt 10 μm bis 1 mm, besonders bevorzugt 30 μm bis 500 μm , insbesondere 50 μm bis 300 μm . Der Durchmesser der Tropfen kann mittels des Durchmessers der Düsenöffnung oder mittels des Durchmessers der Löcher in den Zerstäuberscheiben variiert werden, ferner ist die Größe der Tropfen durch den Druck der Ausgangsstoffmischung einstellbar.

Der Druck vor dem Versprühen kann in einem weiten Bereich eingestellt werden. Das Versprühen kann bei Atmosphärendruck vorgenommen werden, es kann allerdings auch ein Überdruck von beispielsweise 60 bis 100 bar eingestellt werden.

Zu große Tropfen neigen zum Zerspringen durch Scherkräfte, außerdem ist die Verweilzeit großer Tropfen sehr kurz, eine inkomplette Kondensation kann die Folge sein.

Die Tropfen befinden sich eine bestimmte Zeit in der Reaktionsatmosphäre, diese Verweilzeit ist von der Tropfengröße und den Reaktionsbedingungen abhängig. Die Verweilzeit wird den jeweiligen Kondensationsbedingungen sowie dem gewünschten Endprodukt angepasst, d.h. sie muss lang genug sein, so dass sich der gewünschte Grad an Kondensation einstellt. Die Geschwindigkeit der Reaktion liegt somit in der Größenordnung der Geschwindigkeit des Verdampfungsvorgangs und der Verweilzeit im Reaktor. Die Verweilzeit beträgt vorzugsweise 5 und 150 Sekunden, bevorzugt zwischen 90 und 120 Sekunden. Die zerstäubte Reaktionsmischung kann im Reaktor mit oder ohne Gasströmung nach unten fallen oder durch eine Strömung entgegen der Schwerkraft nach oben getrieben werden. Durch geeignete verfahrenstechnische Maßnahmen, wie z.B. elektrostatischen Kräften, können die Tropfen auch seitwärts mit

verminderter Fall- oder Auftriebsbewegung beziehungsweise komplett in der Schwebe geführt werden, um eine beliebig lange Verweilzeit zu erreichen. Vorzugsweise strömt das Treibgas in Fallrichtung. Das Lösemittel wird vorzugsweise kontinuierlich während des Reaktionsprozesses verdampft und aus dem Reaktor evakuiert.

5

Als Treibgas oder als Begleitgas kann Luft, Rauchgas oder jedes bekannte inerte Gas verwendet werden. Aus praktischen Gründen wird man vorzugsweise trockene Luft verwenden, die typischerweise vor dem Reaktoreintritt auf eine Temperatur von 100 bis 200°C, bevorzugt 140 bis 180°C geheizt wird. Üblicherweise wird bei Atmosphärendruck kondensiert. Das Treibgas stellt sicher, dass eine Verbindung zwischen dem Gas und dem Tröpfchenmaterial nicht eingegangen wird. Das Treibgas dient vorteilhaft auch dazu, die nicht-kondensierten Ausgangsstoffe auszutragen. Dem Lösemittel-Ausgangsstoff-Treibgasgemisch wird nach dem Austrag vorzugsweise durch Kühlung die Reaktionswärme entzogen. Beispielsweise wird durch eine Kühlfalle der gasförmige Anteil von dem flüssigen Anteil getrennt. Der flüssige Anteil besteht aus dem Lösemittel und dem Ausgangsstoff und kann dem Reaktionsgemisch zugefügt werden. Das wiedergewonnene Treibgas kann erneut im Sprühreaktor eingesetzt werden. Eine zweite Variante besteht darin, nur frisches Treibgas zu verwenden ohne das anfallende Lösemittel-Ausgangsstoff-Inertgasgemisch aufzureinigen.

20

Die äußeren Parameter im Sprühreaktor wie Druck und Temperatur sind innerhalb der verfahrenstechnisch sinnvollen Bereiche variabel. Der Druck liegt bevorzugt im Bereich zwischen 0,001 und 20 bar, insbesondere 0,1 und 10 bar. Allerdings kann bei einigen Anwendungen vorteilhaft bei Unterdruck gearbeitet werden, dieser liegt im Bereich von 1 bis 10 mbar, bevorzugt 2 bis 5 mbar. Die Temperatur liegt bevorzugt zwischen 0 und 300°C, insbesondere 20 und 150°C.

25

Bei einigen Anwendungen mag ein stationär betriebener Sprühturm vorteilhaft sein, in diesem Falle durchströmt das Inertgas nicht den Reaktor, sondern wird im oberen Teil des Reaktor zugeführt und strömt somit nur an den Düsen vorbei, um am Ort der Entstehung der Tropfen das verdunstende Lösemittel und mögliche nicht-kondensierte Ausgangsstoffe auszutragen.

30

Üblicherweise ist die Temperatur im Sprühreaktor konstant, bei einigen Kondensationen kann allerdings auch ein Temperaturprofil vorteilhaft sein. Insbesondere ist auch die Reaktionsführung im Vakuum oder bei Überdruck möglich. Eine Gasbefeuchtung, d.h. eine Beladung der Gasphase mit Wasser oder anderen Lösungsmitteln kann zur Kontrolle des Stofftransports eingesetzt werden. Insbesondere kann durch Verdampfung von nicht umgesetzten Ausgangsstoff eine Einstellung einer geringen Dampfdruckdifferenz an der Phasengrenzfläche der Tropfen zur Umgebung vorgenommen

35

40

werden. Weiterhin kann der Sprühreaktor aus Teilsegmenten aufgebaut sein, in welchen jeweils unterschiedliche Betriebsbedingungen herrschen können.

5 Durch äußere Einwirkung von Energie, z.B. in Form von erhöhter Temperatur auf die Reaktionsmischung, einen Massentransport von reaktiven Stoffen in diese hinein oder durch eine chemische Reaktion der gegebenenfalls schon selbst reaktionsfähigen, zerstäubten Mischung wird eine chemische Stoffumwandlung innerhalb der Tropfen eingeleitet. Diese kann alternativ auch durch Anwendung einer beliebigen Kombination dieser Vorgänge bewirkt werden. Die chemische Reaktion kann in der Gesamtbilanz
10 des Verfahrens Energie verbrauchen oder wie z. B. im Falle von exothermen Reaktionen auch Energie freisetzen. Infolge des intensiven Energie-, Stoff- und Impulsaustauschs zwischen der kontinuierlichen, gasförmigen Phase und den reaktiven Tropfen sowie aufgrund der mit einer Energieumwandlung gekoppelten Stoffumwandlung innerhalb der Tropfen werden Phasenumwandlungsprozesse wie Kristallisation und Verdampfung ausgelöst.
15

Die Produkte des Sprühverfahrens sind im Regelfall feste Partikel, welche von der Gasphase abgeschieden werden können und schließlich in Pulverform anfallen. Bevorzugt fällt das Produkt in trockener Pulverform an. Der Begriff trockene Pulverform
20 beschreibt hierbei Partikel, die nicht mehr agglomerieren oder kleben und einen Restfeuchtegehalt von 0,5 bis 3 % aufweisen, bevorzugt weniger als 1 %. Die trockenen Kondensate, darunter auch Vorkondensate, haben typischerweise einen Durchmesser von 1 µm bis 2 mm, bevorzugt 10 µm bis 1 mm, besonders bevorzugt 30 µm bis 500 µm, insbesondere 50 µm bis 300 µm.
25

Das Pulver kann nach einem dem Fachmann bekannten Verfahren aus dem Sprühreaktor ohne Veränderung dessen Reaktionsatmosphäre ausgetragen werden. Beispielsweise geschieht das Austragen mittels Schaufeleinheiten. Vorteilhaft wird das erhaltende Produkt mittels Filtration vom anfallenden Feinstaub getrennt.
30

Das Sprühkondensationsverfahren kann andererseits auch so ausgeführt werden, dass aufgrund von nicht umgesetztem Edukt bzw. nicht vollständig verdampftem Lösungsmittel ein flüssiges oder mit Restfeuchtigkeit beladenes festes Produkt erhalten wird. Ein feuchtes (Zwischen)produkt kann am Ausgang des Sprühreaktors in einen nachgeschalteten Reaktor geführt werden, in welchem dann der gewünschte Endumsatz, die Trocknung oder eine physikalische beziehungsweise chemische Modifizierung des Produktes durchgeführt wird.
35

Die bei exothermen Kondensationsreaktionen in der Gesamtenergiebilanz des Sprühkondensationsverfahrens im wesentlichen in Form von Heißdampf (z.B. Wasserdampf)
40

und erhöhter Reaktortemperatur freiwerdende Energie kann einer Nutzung zugeführt werden und somit wesentlich zur Wirtschaftlichkeit des Verfahrens beitragen.

5 Des weiteren beinhaltet diese Erfindung trockene kondensierte Harze in Pulverform und Leime, die diese Harze und typischerweise Wasser beinhalten. Die Produktmorphologie der kondensierten Harze, d.h. Struktur, Größe und Dichte sind einheitlich und direkt steuerbar über die Reaktionsbedingungen im Sprühturm.

10 Die nach dem erfindungsgemäßen Sprühkondensationsverfahren hergestellten Melamin-, Harnstoff- oder Phenolharze oder Gemische hieraus stehen allen dem Fachmann bekannten Verwendungen zur Verfügung, insbesondere als Leime, Tränkhharze, zum Imprägnieren von Dekor- bzw. Overlaypapieren, für die Beschichtung von Holzwerkstoffen sowie zum Imprägnieren von Textilgeweben und/oder -fliesen für die Weiterverarbeitung zu Formteilen und als organische Pigmente und Füllstoffe.

15 Im folgenden wird die Erfindung unter Hinweis auf die Abbildung anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert:

20 In einem Ansatzkessel (1) (Volumen 1500 L) mit mechanischem Rührer wurden 392 kg Harnstoff in 500 kg einer wässrigen 53 %igen Formaldehydlösung aufgelöst und mit Natronlauge (1 % in Wasser) auf pH 8 gestellt. Das molare Verhältnis von Formaldehyd zu Harnstoff wurde dabei auf 1,35 eingestellt, der Wasseranteil in der Lösung betrug 30%. Der Kessel wurde auf 0°C temperiert. Die Lösung war farblos, klar und nichtviskos.

25 In einem Mischaggregat wurde die Lösung aus Harnstoff und Formaldehyd (Zulauf 1a) mit 25 %iger Ameisensäure (Zulauf 1b) auf pH 4 gestellt.

30 Die Mischung wurde mit Stickstoff via Zulauf (1d) über 10 Düsen (3) mit einem Durchmesser von 1 mm in einen beheizten Sprühreaktor (2) (ca. 170°C, 5 mbar Unterdruck gegenüber Atmosphäre, Stickstoffatmosphäre, Reaktorhöhe: 12 m, Reaktordurchmesser: 6m) versprüht. Der Dosierstrom der Reaktionsmischung betrug 1000 kg/h, der Zerstäubungsstickstoffstrom 20000 m³/h. Die Verweilzeit betrug 1 min. Die Tropfen (4) hatten eine Durchmesser- und Volumenverteilung von 30-400 µm (Volumenmittel 160 µm). Das
35 Kondensationsprodukt wurde am Turmausgang (7) durch Filter abgetrennt. Das Lösemittel und nichtkondensierte Ausgangsstoffe wurden mit dem Stickstoff aus dem Reaktor ausgetragen. Das Lösemittel-Ausgangsstoff-Stickstoffgemisch wurde in (6) gekühlt und durch einen Gaswäscher gereinigt, der Stickstoff wurde erneut im Sprühreaktor eingesetzt (5). Es wurden so 590 kg weißes, rieselfähiges Pulver erhalten (89 %
40 Ausbeute). Die Partikelgröße wurde nach DIN 66165 bestimmt und betrug 120 µm. Die

Restfeuchte von < 1 Gew.-% wurde bestimmt, indem die Probe für 6 min bei 90°C getrocknet wurde.

Verfahren zur Herstellung von kondensierten Harzen in Pulverform

Zusammenfassung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft einen Sprühkondensationsprozess zur kontinuierlichen Herstellung von getrockneten Harzen in Pulverform, wobei man die Kondensation von mindestens einem flüssigen oder in einer Flüssigphase gelöstem vernetzbaren Ausgangsstoff mit mindestens einem Aldehyd in einem Sprühreaktor vornimmt.